解 説

マ ス フ ィ ル タ

藤 永 敦*・花 坂 孝 雄*

(昭和43年3月8日受理)

Mass Filter

Atsushi FUJINAGA and Takao HANASAKA

(Central Reserch Lab. Mitsubishi Electric Corporation 80, Nakano, Minamishimizu, Amagasaki-shi, Japan.)

(Received Mar. 6, 1968)

1. はじめに

電場形の質量分析計 カドラポール・マスフィルタ (quadrupole mass filter) は、従来の装置にくらべて小形に取り扱いやすくまとめられ、しかも分析装置の重要なポイントである感度分解能、安定性、応用性の面でかなりの性能を持っているために近年急速に普及が進み、残留ガス分析、化学分析、表面物性の研究、宇宙開発などに利用されつつある。本稿ではマスフィルタの原理、沿革、構造、問題点につき解説すると共に、若干の応用例を紹介し、また今後の見通しについても述べたいと思う。マスフィルタに類似のものとしてモノポール形分析計 (monopole spectrometer) があるが、これについても簡単に解説を加える。なお、本稿においては、特別の場合を除いてカドラポール形を単にマスフィルタと呼ぶことにする。

2. 動作原理

2.1 概説

マスフィルタは一般の質量分析計と同じく、イオン源と分析部とイオンコレクタ部からなり、試料気体または残留気体はイオン源で電離された後、分析部で電場による選別力をうけ、特定の質量電荷比 (以下 m/e) のもののみが通過してイオンコレクタに達する。図1に分析管球の概念図を示した。分析空間は4本のロッドで囲まれており、 $\pm(U + V \cos \omega t)$ 、すなわち直流と高周波の重ねあわせが加えられる。これにより軸近傍に打ちこまれたイオンは z 方向にドリフトする間に電場により x , y 方向の力を受けさまざまな軌道を描くが

図1 マスフィルタ概念図

$$\frac{M(\text{質量数})}{n(\text{電荷数})} = \frac{13.8 \times V(\text{ボルト})}{r_0^2(\text{mm}) f^2(\text{MHz})} \dots (1)$$

を満たすイオン以外は横方向に振動してロッドに衝突して取り去られる。ここに f は高周波の周波数、 r_0 は図1に示すように電場半径である。また m/e の単位を質量数と電荷数にえらび、 M/n と記した。コレクタはファラデー箱または二次電子増倍管が用いられ、出力は直接または増倍器を通してペンレコーダ、オシロスコープなどの表示記録装置に導かれる。 V (または f) の走査により質量スペクトルが得られる。質量ピークの位置からイオンの m/e を、高さからその量を知ること是一般のものとなり変りがない。スペクトル例を 図2 に示す。これは V の走査によってとられたもので、 V と M には直線関係があるので隣接質量の間隔が等しく、これはマスフィルタの大きな特長である。

マスフィルタにおける m/e の選別基本は、4本のロッドに加えた電圧によってイオンに Mathieu (マシュー) の方程式に従った運動をさせることにある。その詳細については次節以下で述べる。モノポール形の動作原理

* 三菱電機 (株) 中央研究所 (尼崎市南清水字中野80)

図 2 スペクトル例 (1×10^{-6} Torr の残留ガス)

は主として差異につき、2.6 節で述べる。

2.2 Hill の微分方程式

月の軌道解析のために G.W. Hill によって考察されたもので $F(\xi)$ を周期 2π の周期関数としたとき

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + F(\xi) \cdot u = 0 \quad (2)$$

または変形して

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + [a + q \phi(\xi)] u = 0 \quad (3)$$

を Hill の微分方程式と云う¹⁾。(3)の解は必ずしも周期関数でなく、 a, q を変化させると、 a - q 平面内で安定解 ($\xi \rightarrow \infty$ で u が有限) と不安定解 ($\xi \rightarrow \infty$ で $u \rightarrow \infty$) の領域にわけられる。

2.3 Mathieu の微分方程式

(3)において特に $\phi(\xi) = 2 \cos 2\xi$ とおいたもの

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a + 2q \cos 2\xi) u = 0 \quad (4)$$

を Mathieu の方程式と云う¹⁾。この場合 a - q 平面は図 3 のごとく、周期安定解と不安定解の領域にわけられる。図 3 は a 軸に関して対称である。

2.4 イオンの運動方程式

図 4 のとき、断面が双曲線状の 4 個の電極 (実際の装置では図 1 のごとく $R=1.16 r_0$ のロッドで近似) に $\pm V_0$ を与えたすると電極にかこまれた空間の電位 φ は²⁾³⁾

図 3 a, q の値に対する安定領域

図 4 分析空間の断面図

$$\varphi = \varphi_0 (x^2 - y^2) / r_0^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

この空間のイオン（電荷 e 、質量 m ）に働く力は

$$Fx = m \frac{d^2x}{dt^2} = eEx = -e \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -2e\varphi_0 x / r_0^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$Fy = m \frac{d^2y}{dt^2} = eEy = -e \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 2e\varphi_0 y / r_0^2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。 E は電場の強さである。ここで

$$\varphi_0 = (U + V \cos \omega t) \quad \dots\dots\dots (8)$$

すなわち直流と高周波の重ねあわせとし、また

$$\xi = \omega t / 2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$a = 8eU / m r_0^2 \omega^2 \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$q = 4eV / m r_0^2 \omega^2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

なる変換をすると(6)(7)は

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + (a + 2q \cos 2\xi) x = 0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - (a + 2q \cos 2\xi) y = 0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

となり、(12)は(4)に一致する。（ジメンションを考えると ξ はジメンションなし、 a と q は運動量のジメンションを持つ。） a と q は(10)(11)より正であるから、 x 方向の安定性は図3の $a > 0$ 、 $q > 0$ の領域で考えればよい。また y 方向についても結局、 $a < 0$ 、 $q > 0$ の部分と考えてよい。安定なイオンは x 、 y どちらの方向にも安定でなければならないので 図3 を $a = 0$ で折り返して共通部分にあるもののみが安定になる。このうち興味のある原点付近を図5に示した。この図はイオンの軌道の形については何も示さない。（軌道の一例は図6を見られたい。）

(8)において U と V の比率 λ は自由に定めてよい。(10)と(11)から判明するように

$$\lambda = \frac{U}{V} = \frac{a}{2q} \quad \dots\dots\dots (14)$$

であるから λ を定めることは 図5 に勾配 2λ の直線を引くことに対応する。そして直線が安定領域と交る Δq の部分、従って(10)式から m/e のある部分 ($\Delta m/e$) のみが安定になり、 m/e に対するフィルタの働きが完了する。安定領域の頂上では

$$q_0 = 0.706 \quad (\lambda = 0.1678) \quad \dots\dots\dots (15)$$

である。これを(11)に入れると

$$\frac{m}{e} = \frac{4V}{q_0 r_0^2 \omega^2} = \frac{5.66V}{r_0^2 \omega^2} \quad \dots\dots\dots (16)$$

を得、 $\omega = 2\pi f$ を入れ、単位を実用単位にして(1)をう

図5 安定線図 (Stability diagram)

る。図5から判明するように、 x 方向は安定領域の上限 $q_{\max}$ を与え、 y 方向は $q_{\min}$ を与える。 $q_{\max}$ は $m_{\min}$ に $q_{\min}$ は $m_{\max}$ に対応するから、 m に関して x 方向はハイパスフィルタまた y 方向はローパスフィルタとしてはたらし、両者が組合されてバンドパスフィルタすなわちマスフィルタとして動作する。

図5からは分解能 $\rho (=m/\Delta m)$ に関して、

$$\rho = \text{const.} \quad \dots\dots\dots (17)$$

が導かれるが、これは無限に長いロッドの場合であり、有限の場合は $\rho_{\max}$ を決めると、質量数の減少と共に ρ が低下する。これは有限ロッドでは、図5における Δq をはずれたイオンの一部が、完全に除かれる以前に出口に到達するためであり、実用上は次節で述べるようにむしろ利点になっている。

2.5 諸特性

分解能に関するマスフィルタの特性は下記の如くである。

- 1) λ を0から増加して行くと図5の Δq (従って Δm) が狭くなる。従って分解能 ρ は上昇し、 λ の極限値で無限に大きな値になる。
- 2) 分析空間の長さは有限であるから、イオンの軸方向速度が大きいと、有効な分離がなされない内にすべてのイオンが通過してしまい、フィルタとして役にたたない。このために速度の上限をきめなければならない。Paul³⁾によると選別に必要な最小の高周波のサイクル数は実験的に

$$C \approx 3.5 \sqrt{m/\Delta m}^* \quad \dots\dots\dots (18)$$

であり、従って分析空間を通過するイオンの加速電圧は分析空間の長さを L として

* Paul の $m/\Delta m$ は半値巾分解能である。

図6 イオンの軌道の例⁵⁾ (12,13式の数値積分による)

$$U_B^{\max} (\text{ボルト}) \approx 0.042 \times f^2 (\text{MHz}) L^2 (\text{cm}) M / \rho \quad (19)$$

以下でなければならない³⁾。(19)の常数3.5は、1.5~2と取る方が実状に則しているとの報告⁴⁾もある。(分解能の定義によっても数値は変る。)

3) 実際のマスフィルタで特筆すべき性能は、質量数と共に分解能が増大することであって、他の分析計と異なり、全質量範囲で隣接質量の分離能力がほぼ一定である。これに関する明快な説明はまだないようであるが、(19)式を認めれば説明できる。すなわちイオンが有限の分析空間を、あるきまった加速電圧 U_B で通過する時間 t は

$$t = L \sqrt{m / 2 e U_B} \quad (20)$$

従ってイオンが経験する高周波のサイクル数 C は周波数一定の場合、

$$C = ft = fL \sqrt{m / 2 e U_B} = \text{const.} \times \sqrt{m/e} \quad (21)$$

これと(18)から

$$\rho = \frac{m}{\Delta m} \text{ const.} \times m \quad (22)$$

をうる。

次に感度に関しては次の特性がある。

4) イオンの軌道はたとえば図6⁵⁾のごとくであって、 λ を極限値に近付けるほど、安定解であっても xy 方向の振巾が増大する傾向を持っている。従って λ を大きくして分解能をあげるほど振巾増大によりロッドに衝突するものが増加し、感度が減少する。

5) 実際に本節3)で述べたように分解能が質量に比例する使用方法をとった場合、質量の大きなものは入射速度が遅く、数多くのサイクル数を経験するのに反し、小さなものは速やかに通過するため通過確率が良い。Paul³⁾によると、入射イオンが通過するためには入射位置と、入射時の横方向エネルギーに制限がある。軸からの入射位置のずれの最大値は半値巾分解能を $\rho_{0.5}$ として

図7 モノボール形の断面図

図8 モノボール形のイオンの運動

$$\psi \approx \frac{r_0}{\sqrt{\rho_{0.5}}} \quad (23)$$

であり、横方向エネルギー(単位は電圧)は

$$U_r \approx \frac{V}{15 \rho_{0.5}} \quad (24)$$

である。(23)は、イオン源の開孔径で入射ビーム巾が決まる場合には感度が質量に逆比例することを示している。入射条件についてはその後も研究されている²⁷⁾。

終りに質量ピークの形状については、大形の分析管球ではフラットな頂上を持つ矩形のピークであるが小形の管球では上述のイオンの入射位置、入射横方向エネルギーの制限が満たされにくく、通過イオンの一部はロッドとの衝突で失われ、三角状になる。矩形の例としてはPaul³⁾のスペクトルがあり、 $r_0=15\text{mm}$, $L=1000\text{mm}$ の大形のもので、 $\rho=30$ の場合には矩形であった。現在は $r_0=3.5\text{mm}$ の小形管球で分解能を150~500にとっているものが多いため、感度が犠牲になると共にピーク形状が矩形にならず、安定性もやや不利である。

表 1 主な装置の諸元

発表年度	r_0 (mm)	L (mm)	$V_{\max}$ (Volts)	f (MHz)	M (AMU)*	$\rho_{\max}$	感 度 (A/Torr)	文献ほか
1955	5	500	1000	12→1.5	4→250	250**	—	(2)
1958	15	1000	2500	2.56	→250	1500**	—	(3)
1960	$\frac{3}{4}$	120~180	—	—	→200 →100	80	3×10^{-6} (Ar にて) 3×10^{-5} ()	(9), (10)
1961	5.2	127.5	500	2.39	→46	40	—	} ロケット搭載用 ²⁹⁾ に } 紹介されている
1963	1.64	76.3	310	6.0	→46	16	—	
1962	35	5820	3924	0.471	→200	2000	—	(30)
1963	8.39	560	2620	3.2 1.14	→50 →400	700**	10 ⁻¹⁰ Torr まで	マルチ付 (11)
1963	15.1	270	1000	2.5→1.1	12→53	190	3×10^{-4} ($\rho=190$)	モノポール ⁽⁶⁾
1964	3.45	200	800	3.0	1→120	100	2×10^{-5} ($\rho=100$) 2×10^{-4} ($\rho=35$)	(12)
1965	—	—	—	10 3.3 1	→10 →100 →1000	130	—	(13)
1966	—	—	3000	—	→600	600	—	モノポール (7)
1966	3.45	100	1000	2.0	2→300	150	2×10^{-5} (N_2 にて)	(15)

* atomic mass unit の略質量数に同じ

** 半値巾分解能

2.6 モノポール形³⁾⁻⁸⁾

モノポール形は図7のごとき構造で、図4の $\varphi=0$ の部分にアングル電極で置き換えたものである⁶⁾。イオンはアングル電極の一端から斜めに入射し、図8のごとくに振動しながら通過する。カドラポール形ではアングル電極がないため M に条件をセットした場合 $M+1$ は y 方向のロッドで取除きうるが $M-1$ は y 方向では取り除かれず、 x 方向で除かれてはじめてフィルタ作用が完了するが、モノポール形では $M-1$ もアングル電極に衝突して除かれるため、安定領域は図5の y 方向境界線近傍の濃い斜線部に限定される。従って y 方向のみでフィルタ作用があり、 U/V を変化しても分解能はあまり変らない⁶⁾⁷⁾。しかし q の値が U/V により変化するため質量範囲に変化が生じる⁷⁾。これがカドラポールにない特長である。他方カドラポールではロッドの長さやイオンの入射エネルギーにはゆるやかな制限があるのみであったが、モノポールでは入射イオンが高周波で振動しながら全体として軸からはなれ、再び戻ってくる(すなわちビートを生じる)ことを利用しているから、上記の制限が厳密である。現在の製品では、両者ともあまり差はないようで、将来性も、にわかには決められない。むしろメーカーによる差の方が支配的なようである。

3. 沿革

Paul¹²⁾らは1955年に $r_0 = 5 \text{ mm}$, $2R = 10 \pm 0.01 \text{ mm}$, $L = 500 \text{ mm}$ の分析装置を作り、Rubidium の 85

表 2 製品一覧表

メーカー	形名	感 度 (A/Torr)	分解能	質量数	備 考
EAI	QUAD 250	N_2 にて 100	最大 500	1→500を 3段切換	} マルチ 付オプ ション で分解 能1000
	QUAD 150	N_2 にて 5	最大 150	1→150	
VARIAN	—	2×10^{-4}	50 (半値巾) ただし増加も可	1→250を 2段切換	マルチ取 付可
GE	MONO- POLE II		600(10%)	1→600を 2段切換	マルチ付 モノポ ール形
ATLAS	AMP 3	100	200(50%)	1→200	マルチ付
三菱電機	MF-1	2×10^{-5}	150	1→180 または 1→300	マルチ取 付可
日本電気	NAG-500	—	150	1→300を 2段切換	マルチ取 付可

と 87 の同位元素の分離を行なった。ロッド 端の開口径は 8 mm ϕ で、周波数走査によって $f = 2.4 \sim 2.5 \text{ MHz}$, $V = 925 \text{ ボルト}$ の高周波を供給し、 $U_B = 110 \text{ ボルト}$ のイオンに対し、 $U/V = 0.1640$ で相互の重なりを 1% 以下にすることができた。その後彼らは $r_0 = 15 \text{ mm}$, $L = 1000 \text{ mm}$ の大形装置により³⁾ O と CH_4 の分離を行ない $\rho_{0.5} = 1500$ を得た。

1960年に Brubaker⁴⁾ は人工衛星にマスフィルタを搭載するべく研究し、近似軌道計算から高周波の 9 サイクルでイオンの振巾が最大となることを導き、電子計算機

による軌道追跡図と比較した。図からは7.6サイクルで振巾が最大となることがみられ、近似計算が有用であることが判明した。また彼は分析空間に打ちこむ Potassiumイオン ($M=39$) の角度と位置をかえて透過率を調べ、 $r/r_0 < 0.2$ 、角度 10° までいづれがとっても良いことを見出した。

Günther が1960年に発表した小形のマスフィルタにより真空分析への応用が開始された。彼は $r_0=3\sim 4\text{mm}$ 、 $L=120\sim 180\text{mm}$ のもの数種で実験し⁹⁾、 $100\sim 75$ ボルトのイオンにより ΔM (半値巾) $2\sim 0.7$ を得た。感度は $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{A/Torr}$ であり、応用例として¹⁰⁾ 絶縁紙の真空乾燥時と加熱乾燥時の分圧変化を $M=18$ (H_2O)、 28 (CO, N_2)、 $44(\text{CO}_2)$ につき示した。

1963年に MIT で、 $r_0=8.39\text{mm}$ 、 $L=560\text{mm}$ のものが製作され、 $\rho_{0.5}=700$ が得られた¹¹⁾。検出に14段の二次電子増倍管が使用された。目的は誘電体の de-composition の研究であった。

1964年に ATLAS社のマスフィルタ AMP 3 形の性能が発表された¹²⁾。 $r_0=3.45\text{mm}$ 、 $L=200\text{mm}$ で $M=1\sim 120$ を $\rho_{10\%}=100$ で分析する。その後、 $M=1\sim 200$ 、 $\rho=200$ になり、また増倍管の装着結果が示された¹³⁾。

我が国でも1964年に最初の発表¹⁴⁾、²⁹⁾があり、現在 $r_0=3.45\text{mm}$ 、 $L=100\text{mm}$ で $M=1\sim 180$ (または300)、 $\rho=150$ の製品がある。輸入品では $\rho=1000$ に及ぶものも発表されている。表1に主な装置を示した。また製品を表2に示した。

性能の把握に重要なイオンの軌道解析⁴⁾、³⁵⁾についてはあまり公けにされていないが実機的设计には解析が有用であり、この面での資料の充実が望まれる。Lever が1966年に発表したもの⁵⁾が現在もっともくわしいものであろう。

4. 装置

4.1 概説

装置のブロック図は図9のごときもので、A, B, Cが基本であり、これに E, F または D, E, F, G などの表示装置が組みあわされる。CとDは真空装置により排気される。実際の一例を図10に示す。左側にCとD、中央に上から A, B, G, E がラックに取り付けられ、右側にFが置かれている。

4.2 イオン源電源

イオン源各電極に安定した電圧を供給すると共に、電子電流の安定回路も必要である。高速走査時にスペクトルにハムが重なりやすいので、フィラメントの直流点火を含め、ハムの除去を強力に考える必要がある。個々のイオン源の性能を十分に発揮するため、電極電圧、電子

図9 装置のブロック図

図10 装置の例 (オシロスコープ表示中)

電流は広範囲 (1例をのべると 電圧 $-150\sim +150$ ボルト、電流数 $\mu\text{A}\sim$ 数 mA) に変化できることが望ましい。

4.3 発振器

発振器は選別のための電圧 ($U+V\cos\omega t$) を分析ロッドに供給する重要な役目を持っている。通常 ω 一定で V を走査するが、モノポール形では ω 走査も適している。一例をのべると $f=2.5\text{MHz}$ 、 $V=0\sim 1000$ ボルトで、これは質量数 $0\sim 180$ に対応する。走査は CR の積分回路による鋸歯状波で V を変調して行なわれ、1質量当たり1ミリ秒 $\sim$ 20秒に設定できる¹⁵⁾、¹⁶⁾。 V を変えると自動的に U が変り、 U/V は常に一定である。 V の走査に伴って生じる特性の差を適当に補正するために f を数段階に切換えるものもあり、簡易性に重きをおいて切換えなく広い質量範囲を走査するものもある。

安定性については近似計算と実験からおおよその必要な値が判明しており、ピーク高さに及ぼす影響を2パーセント以下にとどめたい場合、 $M=50$ において f に $5\times$

10^{-5} , V に 1×10^{-4} , U/V に 1×10^{-4} の安定度が望まれる¹⁷⁾. 発振周波数は高い方が諸特性もよく, 特に低質量($M=1 \sim 2$)での S/N がすぐれているが, 低周波数の方が質量帯域の上限が大きくとれるため, $1 \sim 5$ MHz が目的により選ばれる.

4.4 分析管球

イオン源はほとんど電子衝撃形が採用され, 電子加速電圧は $70 \sim 130$ ボルトである. まれに冷陰極形も使用される. イオンは $5 \sim 50$ ボルトのエネルギーで分析空間を通過する. イオン源開口は $1 \sim 3$ mm ϕ , r_0 は 3.5 mm 前後, L は $100 \sim 250$ mm のものが多い. 真空中で高周波の絶縁をするため, 分析ロッドの支持はセラミック, サファイアなどが利用され, この部分がロッドの精度を決定し, 分解能とピークの形に影響を与える. ロッド材は安定性からは硬い金属(モリブデンなど)が加熱ガス出しによる歪も少なく好ましいが, 加工性の面で実際にはほとんどがステンレス鋼を採用している.

ロッドの寸法精度はミクロンオーダーの誤差範囲に止めることが必要で, 通常の寸法では組み立て誤差を含めて r_0 の誤差を, 分解能 150 の設計で 10μ , 500 で 3.5μ に止めなければならない¹⁷⁾. またロッドの組み立てねじれがピークの形に悪影響を与えるので, 構造と部品の公差の問題が分析管球の性能のきめてになる.

イオンコレクタは簡単な円筒容器だけのものから, サプレッサ付きの, 電源の必要なものまである. サプレッサは分析空間をでたイオンの拡がりを防いで捕集効率をたかめる意味でもあった方がよいが, 簡単化の見地から特につけていないものも多い.

分析電極の形状はすでに述べたようにほとんどの装置が円筒であるが, 理論に忠実なものも稀に見られる³⁰⁾.

4.5 その他

検知限界を改善し, 微小電流検出に付随するレスポンスの遅れを防ぐために二次電子増倍管が用いられることが多くなった. 増倍管と高感度オシロスコープの直結によって $10^{-8} \sim 10^{-10}$ Torr の気体を 1 質量あたり 1 ミリ秒の高速掃引でブラウン管表示できる. また増倍管出力を直流増巾器に入れば, $10^{-12} \sim 10^{-15}$ Torr の分圧の検出ができる. 直流増巾器は振動容量形が安定であるが, レスポンスが遅く, 近年直結形のピコアンメータが多く使われている. 1 例を述べると 10^{-10} A レンジで振動容量形のレスポンスが約 1 秒に対し直結形が 4 ミリ秒, 10^{-13} A レンジで約 10 秒に対し約 1 秒である.

特に限界領域での検出には, 増倍管出力をパルス波高分析器に入れ, 計数法で検出する試みもある²⁴⁾.

5. 応用例

5.1 RGA (残留ガス分析)

RGA (residual gas analysis or analyser) は広く行なわれているが, それが他の研究の補助手段であることが多く, RGA のみの報告は比較的少ない. すでに 3 章においても, RGA としての使用例を二三¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾あげたが, そのほか Ti サブリメーションポンプのフィラメント加熱中の分析例¹⁸⁾, イオンポンプ系の分析例などがある. Mc Cracken の例¹⁹⁾を紹介すると Ti/Mo 合金のフィラメントを持つ蒸発形ポンプとスパッタポンプを併用し, 液体窒素温度の壁上にゲッタ膜を作り, RGA を行なった. 10^{-6} Torr では主成分は H_2 , H_2O , CO , CH_4 , 10^{-8} Torr では H_2 , H_2O , CH_4 , 10^{-10} Torr では H_2 , CO の順であった. また恩地によると²⁰⁾ VACION pump によるガラス装置の 5×10^{-10} Torr の RGA の結果は CO (60%), H_2 (30%), CO_2 (8%), CH_4 (2%) 他は trace の clean vacuum であった.

RGA としての使用は今後もますます増加すると見られる. 特に大形真空装置たとえば加速器, プラズマ装置宇宙室, 真空炉などの RGA が普及するであろう.

5.2 表面物性と化学反応

Shahin はイオン分子反応にマスフィルタを応用し, グロー放電のカソード暗部中で, $N_2^+ + N_2 \rightarrow N^+ + N + N_2$ の反応が生じると報告している²¹⁾. 恩地は LEED (低速電子回折装置) にマスフィルタを併用し, LEED バタンとマスフィルタのスペクトルをつき合わせることにより Ni の清浄表面のガス吸着に関して有益な結論を導いた²⁰⁾. また山科ら¹⁶⁾²²⁾はプロピルアルコールの酸化ニッケル上での触媒反応を研究し, 昇温脱離や分解反応過程のモニタにマスフィルタを利用し, 酸化ニッケルに放射線照射を行なった場合の変化を示している. Shapiro らは²³⁾ タングステン熱線上でメタンがアセチレン, エタン, プロピレン, プロパンなどに合成されることを見出している. 衝撃波管との組み合わせによって, 高温気相反応の研究も行なわれている³¹⁾.

5.3 宇宙科学

1961 年には, 上層大気の実験分析をマスフィルタで行なうための設計と, 試作が発表された²⁵⁾. 質量数 46 までを 40 の分解能で分析するため, $r_0 = 5.22$ mm, $L = 127.5$ mm, $f = 2.39$ MHz が必要とされた. 1963 年 10 月に打上げられた Nike-Cajun ロケットに搭載のマスフィルタは, それまで未知の, $64 \sim 111.7$ Km の大気中のイオン密度の測定を行なった²⁵⁾. 低高度で動作させるために液体窒素で冷却されたゼオライトのポンプが, カドラポールのまわりに置かれた. 設計定数は $r_0 = 1.91$ mm, $L = 76.2$ mm, $f = 6.0$ MHz で, 質量範囲は 46, 感度とのかねあいから $\rho \approx 16$ にえらばれた.

6. 問題点と今後の方向

分析機器としては感度、分解能、安定性が重要なファクタであり、取り扱いやすさ、大きさ(管球のガス放出)、可搬性、価格も場合により重要である。主として磁場偏向形質量分析計と比較した場合につき考察すると、まず感度は同等以上であり、管球の大形化でなお一層改善される。分解能は評価の仕方で異なるが、150~1000の値はかなり大形の磁場形に匹敵し、管球の大形化または寸法精度の向上でますます改善されよう。

安定性は現在の問題点で、原理的には磁場形より不利で、将来の寸法精度の向上と電子回路の改良でどこまで近付くかに興味がある。場合によってかなり良い性能が示されており²⁸⁾、実用上はほぼ同等になる可能性がある。ただフィルタされたイオンが分析ロードに付着するため、汚れが生じ、寿命を制限する恐れはある。現状では磁場形に一步をゆずっているが、これは歴史の浅いことにも原因があり、改良が期待される。またマスフィルタとしての標準スペクトルデータの蓄積が望まれる。

取り扱いははじめは面倒であったが、本質的には簡単になりうる。事実最近の製品では常時調整するためのツマミの数が、次第に少なくなってきた。将来は目的によっては、質量数選定のツマミ以外は必要ないものとなるであろう。そのほかの点については、磁場形と同等か、すぐれた点が多い。大きさ、可搬性は磁石がないためすぐれており、管球のガス放出は同程度である。もっとも感度や分解能、安定性の改善のために管球を大形化するのが非常に効果的であるが、その場合は可搬性などは犠牲になる。最後に価格は、電子回路の複雑さが磁石の不必要と相殺して、同クラスの磁場偏向形と同等かやや低い。

マスフィルタは基本的に質量選別器として好ましい特性を持っており、将来、小形のものはRGA、宇宙科学、そのほか低質量数のチェック用に、また中形のものは現在の製品の改良形が、化学反応のモニタなどに広く使用されると考えられる。取り扱いやデータ処理方法²⁶⁾にも簡単化がはかられつつあるので、ますます便利なものとなるであろう。このほか1500以上の高分解能を持った大形装置が開発される可能性が大きい。

7. あとがき

近年、急速に普及しつつあるマスフィルタにつき解説した。著者の視野の狭さのため独断的な解説になったのではないかと恐れているが、何らかの御参考になれば幸いである。最後にこの解説を書くにあたって、浅学の著者に常に文献を教示されたまた討論を下された大学、官庁、メーカーの方々に厚く御礼申しあげる。

〔文 献〕

- (1) たとえば岩波数学辞典を参照
- (2) W. Paul and M. Raether : Z. Phys. 140(1955) 262.
- (3) W. Paul, H. P. Reinhard, and U. von Zahn : Z. Phys. 152 (1958) 143.
- (4) W. M. Brubaker : IX Colloquium Spectroscopicum Internationale, Lyon, June 1960.
- (5) R. F. Lever : IBM Journal (January 1966) 26.
- (6) U. von Zahn : Rev. Sci. Instr. 34 (1963) 1.
- (7) R. E. Grande and R. L. Watters : J. Vac. Sci. Tech. 3 (1966) 329.
- (8) E. V. Kornelsen : Bull. of the Radio and Electrical Engineering Division, National Research Council of Canada 14 No. 2 (1964) 44.
- (9) K. G. Günther : Vak.-Tech. 9 (1960) 232.
- (10) K. G. Günther : Vacuum 10 (1960) 293.
- (11) C. E. Woodward and C. K. Crawford : MIT Lab. Insulation Research Tech. Report, 1963 No. 176 (1963) 1.
- (12) C. Brunnée, L. Delgmann and K. Kronenberger : Vak.-Tech. 13 (1964) 35.
- (13) H.-J. Büttemann and L. Delgmann : Vacuum 15 (1965) 301.
- (14) 藤永敦, 花坂孝雄 : 真空協会関西支部研究例会にて発表(1964年9月16日); 藤永, 花坂 : 第5回真空連合講演会予稿 (1964).
- (15) 藤永, 花坂 : 三菱電機技報 40 (1966) 1129.
- (16) 山科俊郎, 藤永, 花坂 : 真空 10 (1967) 437.
- (17) 藤永, 花坂 : 未発表
- (18) M. C. Paul : Vacuum 15 (1965) 239.
- (19) G. M. McCracken : Vacuum 15 (1965) 433.
- (20) 恩地 勝 : 真空協会研究例会講演資料 昭41-6-25, UHV 研究会資料 No. 6の1, No. 7の2, 第7回真空連合講演会予稿 (1966).
- (21) M. M. Shahin : J. Chem. Phys. 43 (1965) 1798.
- (22) 山科 : 触媒 9 (1967) 9.
- (23) H. Shapiro and B. N. Paxson : Vacuum 16 (1966) 481.
- (24) P. Marchand, C. Paquet, et al : Rev. Sci. Instr. 37 (1966) 1702.
- (25) 本稿では R. Jayaram : Mass Spectrometry (Plenum Press, New York, 1966) を参照した。²⁰⁾も参考になる。
- (26) たとえば R. L. Park : Rev. Sci. Instr. 38 (1967) 562.
- (27) L. G. Hall and M. R. Ruecker : 12th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Montreal, (June 1964).
- (28) C. Brunnée, L. Delgmann and K. Kronenberger : Mass Spectrometry Conference, ASTM Committee E-14 San Francisco, (May 1963).
- (29) 中村正, 八尾哲男, 百束靖雄 : 学振第131 研究会資料 No. 90 (昭和39年11月20日)
- (30) U. von Zahn : Z. Phys. 168 (1962) 129.
- (31) D. Gutman, A. J. Hay and R. L. Belford : J. Phys. Chem. 70 (1966) 1786, 1793.